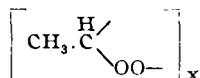


144. Alfred Rieche und Kurt Koch: Die Oxydation des Diisopropyläthers. (XIV. Mittel.*) über Äthylperoxyde.)

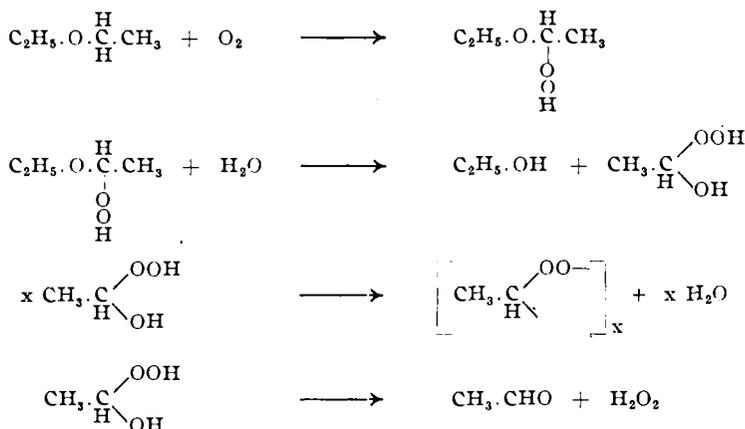
[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. I. G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik Wolfen.]
(Eingegangen am 15. Juli 1942.)

Frühere Untersuchungen mit R. Meister über das hochexplosive sogenannte „Ätherperoxyd“, das bei der Oxydation von Diäthyläther entsteht, hatten ergeben, daß es sich hauptsächlich um polymeres Äthylidenperoxyd



handelt¹⁾. Das Äthylidenperoxyd konnte von uns in seiner dimeren kristallinen Form²⁾ und auch von anderen und uns in mehrfachmolekularer amorpher Form³⁾ aus Hydroperoxyd und Acetaldehyd synthetisch gewonnen werden. Es zeigte sich bei näherer Untersuchung des Oxydationsablaufs bei den Äthern, daß auch hier, wie bei der Oxydation vieler anderer organischer Stoffe, z. B. der Aldehyde, Alkohole, Ketone und vieler Olefine, in erster Phase der Reaktion ein Zwischenschieben des Sauerstoffmoleküls zwischen eine CH-Bindung unter Bildung eines Hydroperoxyds erfolgt. Je nach der Aktivierung dieser CH-Bindung erfolgt die Sauerstoffaufnahme mehr oder weniger verschieden leicht. Es konnte dies durch Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit von Dimethyläther, Diäthyläther, Diisopropyläther und Dibenzyläther gezeigt werden, von denen sich ersterer am schwersten, letzterer am leichtesten mit Luft-Sauerstoff oxydiert.

Beim Diäthyläther ist der Reaktionsverlauf wahrscheinlich folgender:



Während die Ätherbindung sonst sehr fest ist, erfolgt ihre Lösung nach Übergang in die Halbacetalbindung sehr leicht.

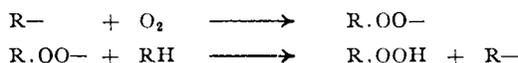
*) XIII. Mittel.: B. 72, 1938 [1939].

¹⁾ Rieche u. Meister, Ztschr. angew. Chem. 44, 896 [1931]; 49, 101 [1936]; 50, 523 [1937]; Neu, ebenda 45, 519 [1932].

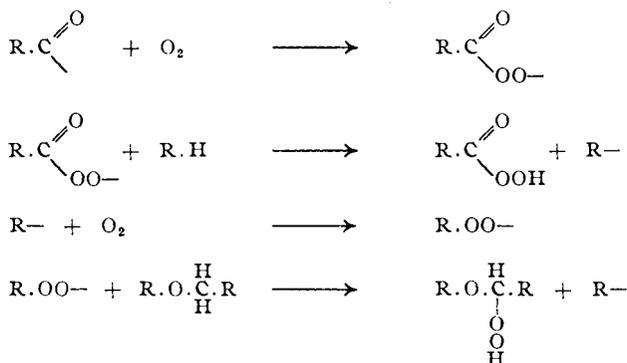
²⁾ Rieche u. Meister, B. 72, 1933 [1939]; Baeyer u. Villiger, B. 33, 2484 [1900].

³⁾ Wieland u. Wingler, A. 431, 315 [1923].

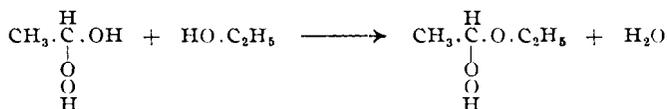
Man muß wohl, wie meist die Oxydation organischer Stoffe, auch die Ätherautoxydation als Kettenreaktion auffassen gemäß folgendem Schema:



Die Aktivierung erfolgt hier bekanntlich fast immer mittels Spuren metallischer Katalysatoren. Gewisse besonders reaktionsfähige Verunreinigungen organischer Natur können ebenfalls die Reaktion beschleunigen, z. B. Acetaldehyd etwa in folgender Weise:



Die Hauptstütze für den obigen Mechanismus der Ätherautoxydation bildete die Synthese des Hydroperoxy-diäthyläthers durch Wasserabspaltung aus Oxyäthylhydroperoxyd und Äthylalkohol und die Verfolgung seiner weiteren Umsetzungen sowie seiner Spaltung:



Das Endprodukt bei der Ätherautoxydation, das „Ätherperoxyd“, fällt als harzige Masse an und ist nach Entfernung des Äthers und der anderen flüchtigen Oxydationsprodukte so reibungsenpfindlich und explosiv, daß es in isolierter Form nicht näher untersucht werden konnte. Unser Bestreben ging daher immer dahin, die Oxydation eines Äthers zu untersuchen, der als Oxydationsprodukt ein krystallisierendes, leidlich gefahrlos zu handhabendes Peroxyd bildet.

Durch Zufall gelangten wir in den Besitz einer größeren Menge eines stark autoxydierten Diisopropyläthers⁴⁾. Dieser Äther befand sich seit 1933 verschlossen in einer Blechkanne und hatte gelegentlich beim Abdampfen zu

⁴⁾ Wir verdanken diesen Äther der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Mertelsmann der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen, Filmfabrik, welcher beobachtete, daß der Äther beim Eindampfen ein krystallines Peroxyd abschied. Nach Abschluß dieser Untersuchung wurde uns eine Veröffentlichung von Kharasch u. Gladstone, Journ. chem. Educat. **16**, 498 [1939] (C. **1941** I, 356) bekannt, welche aus oxydiertem Diisopropyläther trimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 98° isolierten.

heftigen Explosionen geführt. Es konnte festgestellt werden, daß der Äther mindestens 15% seines Gewichtes an Peroxyden enthielt. Eindampfen einer Substanzprobe auf einem Uhrglas auf dem Dampfbad führte zu heftiger Explosion. Zur Isolierung des Peroxyds wurde der Äther bei Zimmertemperatur vorsichtig eingedunstet und der teilweise krystalline Rückstand mit Wasser unter guter Kühlung vorsichtig angerieben. Das abgenutzte Peroxyd schmilzt in rohem Zustande bei 95—97°, nach dem Umkrystallisieren bei 98.5° und ist identisch mit dem bekannten trimeren Acetonperoxyd, das aus Aceton und Hydroperoxyd erhalten werden kann. Wie später noch gezeigt wird, handelt es sich hierbei wirklich um ein trimeres Produkt.

Aus dem wäßrigen Filtrat können neben öligen Produkten durch Ausäthern noch weitere Mengen trimeres Acetonperoxyd gewonnen werden. Daneben konnte aber auch ein weiteres Peroxyd vom Schmp. 131° gefaßt werden, das mit dem Acetonperoxyd, welches man aus Aceton mit Caroscher Säure oder auch bei der Spaltung gewisser Ozonide erhalten kann, identisch ist. Wir konnten den Befund von Baeyer und Villiger bestätigen, daß diesem bei 131° schmelzenden Peroxyd die Konstitution eines dimeren Acetonperoxyds zukommt⁵⁾ (s. Tafel, Spalte I).

Tafel.

Aufarbeitung des oxydierten Isopropyläthers.

Einwaage an oxydiertem Äther	Aufarbeitung I 100 g		Aufarbeitung II 100 g		Aufarbeitung III 150 g	
	g	Ausb. %	g	Ausb. %	g	Ausb. %
Diisopropyläther	--	—	--	—	107	71.4
Trimeres Acetonperoxyd	13.1	13.1	13.7	13.7	—	—
Dimeres Acetonperoxyd	1.5	1.5	—	—	4	2.7
Flüssige Peroxyde	0.8	0.8	2.0	2.0	6.5	4.3
Aceton	+ a)	9.5 b)	+ a)	—	20.0 c)	13.3
Isopropylalkohol	0.23 a)	0.23	1.1 a)	1.1	5.4 d)	3.6
Essigsäure	Spuren	—	0.18	0.18	1.9	1.3
Ameisensäure + Formaldehyd .	0.31	0.3	0.15	0.15	1.5	1.0
H ₂ O ₂	1.03	1.0	0.93	0.93	0.6	0.4

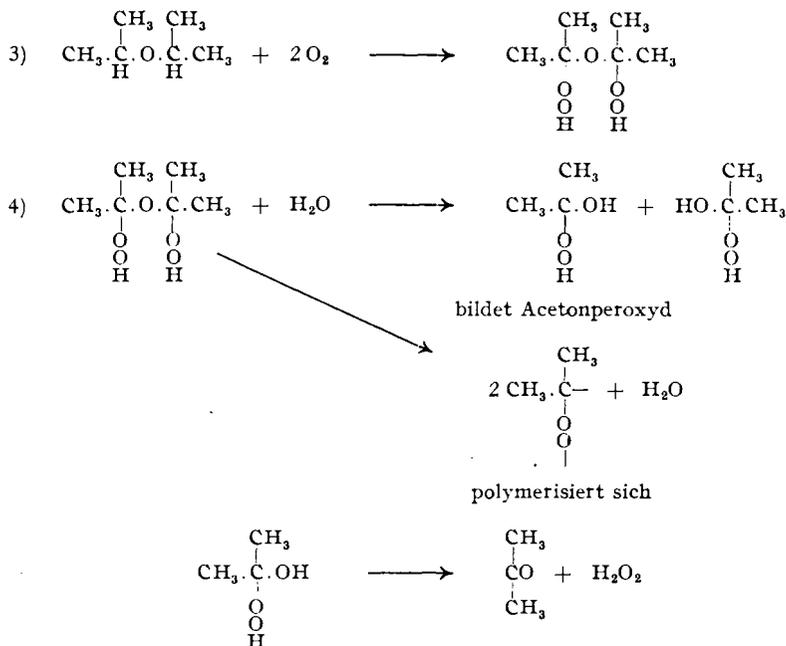
Bemerkungen: a) im Eindampfrückstand; b) in einem besonderen Versuch im Äther bestimmt; c) ursprünglich im Äther vorhanden 14.3 g; d) setzt sich zusammen aus 3.0 g überdestilliert, 2.4 g im Eindampfrückstand.

Neben den Peroxyden wurden als Hauptprodukt Aceton, Wasserstoffperoxyd und ferner etwas Isopropylalkohol sowie Essigsäure und Ameisensäure gefunden.

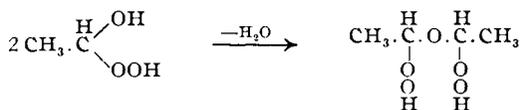
Die Aufarbeitung kann auch durch vorsichtiges Einengen bei erhöhter Temperatur im Vak. und Krystallisation durch Abkühlen erfolgen (Tafel, Spalte II). In einem Falle gelang es auch, durch eine fraktionierte Vakuumdestillation eine Trennung der Bestandteile zu erreichen. Dabei werden aber

⁵⁾ Baeyer u. Villiger, B. **32**, 3628, 3632 [1899]; **33**, 124 [1900].

Oxydationsschema II.



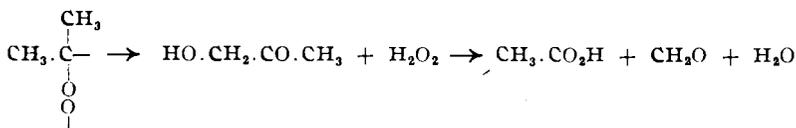
Es hat den Anschein, als ob die Bildung des Hydroperoxy-diisopropyläthers nach Reaktion 1 die Anlagerung eines weiteren Sauerstoffmoleküls an das andere C-Atom gemäß Reaktion 3 begünstigt. Daß solche Bis-hydroperoxy-dialkyläther existenzfähig sind, konnte schon früher gezeigt werden. Durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. Oxyäthylhydroperoxyd unter sehr vorsichtigen Bedingungen wurde Bis-hydroperoxy-diäthyläther erhalten⁶⁾:



Bei der Oxydation des Diisopropyläthers scheinen demnach zwei Reaktionen gemäß Schema I und II nebeneinander zu verlaufen. Dasselbe könnte dann aber auch bei anderen Äthern der Fall sein. Hier soll eine Untersuchung über die Oxydation des Dibenzyläthers sowie von unsymmetrischen Äthern, die neben der Ätherbrücke eine stärker und eine schwächer aktivierte CH-Bindung haben, Aufklärung bringen.

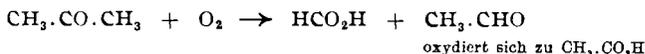
Es bleibt nun noch die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure zu erklären. Da nur geringe Mengen auftreten, so handelt es sich nur um eine Nebenreaktion, der wahrscheinlich das primär auftretende Peroxyd unterliegt:

⁶⁾ Rieche u. Meister, B. 72, 1935 [1939].



Der gebildete Formaldehyd bildet mit H_2O_2 in bekannter Weise Ameisensäure.

Auch könnten Essigsäure und Ameisensäure als Sauerstoffeinwirkungsprodukte des Acetons auftreten⁷⁾:



Die Untersuchung hat also ergeben, daß bei der Autoxydation des Diisopropyläthers die beiden polymerhomologen Acetonperoxyde auftreten. Hieraus ist zu schließen, daß zunächst ein diesen Acetonperoxyden entsprechendes monomeres Peroxyd auftreten muß, das sich in zwei Richtungen polymerisiert. Es ist nicht anzunehmen, daß die Bildung des Acetonperoxyds erst sekundär aus Aceton und H_2O_2 erfolgt; denn hierbei wird bekanntlich nur das trimere Peroxyd erhalten. Am leichtesten kann die Bildung der Acetonperoxyde durch eine Spaltung der bei der Sauerstoffeinwirkung in erster Phase entstehenden Hydroperoxy-diisopropyläther erklärt werden. Damit bildet die Klärung des Ablaufs der Autoxydation des Isopropyläthers eine weitere Stütze für unsere über den Mechanismus der Ätheroxydation und vieler organischer Stoffe geäußerten Anschauungen.

Dimeres und trimeres Acetonperoxyd.

Ein Acetonperoxyd vom Schmp. 97° wurde zuerst von Wolfenstein durch sehr langes Stehenlassen von H_2O_2 mit Aceton in wäßr. Lösung erhalten⁸⁾. Die Reaktion wird durch Mineralsäuren beschleunigt. Die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung ergab das 3-fache Molekulargewicht. Sehr leicht und in guter Ausbeute erhält man das Peroxyd nach Baeyer u. Villiger⁹⁾ aus Aceton mit konz. Hydroperoxyd und konz. Salzsäure unter Kühlung. Die Befunde Wolfensteins über die Eigenschaften und das Vorliegen der 3-fachen Molekülgröße konnten von Baeyer u. Villiger bestätigt werden.

Durch Einwirkung von festem Caroschen Reagens auf Aceton in Ätherlösung erhielten Baeyer u. Villiger ein anderes Acetonperoxyd, das bei 132° schmilzt und das bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol das 2-fache Mol.-Gew. ergab¹⁰⁾. Trimeres im Gemisch mit dimerem Peroxyd wurde mittels 50-proz. H_2O_2 und Schwefelsäure-monohydrat erhalten.

Die beiden Peroxyde unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr deutlich. Das höherschmelzende dimere Acetonperoxyd ist wesentlich flüchtiger, empfindlicher gegen Reibung und

⁷⁾ Gemäß I. G. Farbenindustrie A.-G., W. Flemming u. W. Speer, Dtsch. Reichs-Pat. 583704 (C. 1933 II, 4354); 590365 (C. 1934 I, 4377); 597973 (C. 1934 II, 1023). S. a. Rieche, Angew. Chem. 50, 521 [1937].

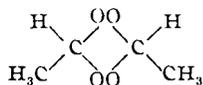
⁸⁾ Wolfenstein, B. 28, 2265 [1895].

⁹⁾ B. 33, 858 [1900]; s. a. Schoofs u. Bohet, Journ. Pharmac. Belgique 11, 465 [1929] (C. 1929 II, 1649).

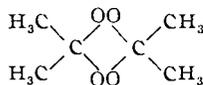
¹⁰⁾ B. 32, 3628, 3632 [1899]; 33, 124 [1900].

explosiver als das trimere. Das bei 132° schmelzende Acetonperoxyd wurde auch in der Zwischenzeit wiederholt von verschiedenen Seiten erhalten, und zwar bei der Ozonisierung von Olefinen mit der Gruppierung $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}-$, z. B. aus Mesityloxyd und zahlreichen anderen Verbindungen¹¹⁾.

Wie sich bei den zahlreichen Molekulargewichts-Bestimmungen, die von uns an organischen Peroxyden durchgeführt wurden, sehr oft zeigte, werden infolge von Assoziationen von Peroxydmolekülen häufig zu hohe Molekulargewichte gefunden, und zwar ganz besonders bei Anwendung der kryoskopischen Methode in wenig polaren Lösungsmitteln. Es schien uns daher notwendig, die Angaben über die Molekülgröße der Acetonperoxyde noch einmal genauer nachzuprüfen, besonders im Hinblick auf die Frage, ob in dem vermeintlichen dimeren Acetonperoxyd nicht doch vielleicht ein monomeres Produkt vorliegt, das bei der Molekulargewichts-Bestimmung nur die doppelte Molekülgröße vortäuscht. Es sind nämlich Andeutungen dafür vorhanden, daß eine Dissoziation der trimeren in die monomere Form möglich ist¹²⁾. Allerdings sind monomere Ketonperoxyde bisher noch nicht bekannt¹³⁾. Dasselbe gilt auch für Aldehydperoxyde mit einer Ausnahme, die kürzlich von Baker und Strating¹⁴⁾ gefunden wurde. Auch beim Äthylidenperoxyd ist die dimere Form die kleinste bisher als beständig aufgefundene Molekülgröße. Das Monomere dürfte nur bei der Dissoziation des Polymeren vorübergehend auftreten²⁾. Das Äthylidendiperoxyd hat übrigens in seinen Eigenschaften gewisse Ähnlichkeiten mit dem krystallinen dimeren Acetonperoxyd, z. B. die hohe Flüchtigkeit und Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse.



Äthylidendiperoxyd.



Dim. Acetonperoxyd.

Das Äthylidendiperoxyd kann mit verd. Säuren längere Zeit erhitzt werden, ohne daß es Veränderungen erleidet. Das dimere Acetonperoxyd läßt sich wesentlich schwerer mit verd. Säure spalten als das trimere. Beim Erhitzen des Dimeren im Bombenrohr mit verd. Schwefelsäure tritt nur teilweise Hydrolyse in Aceton und Hydroperoxyd ein. Man findet nur etwa 50% der berechneten Hydroperoxydmenge. Der Sauerstoff wird z. Tl. dadurch verbraucht, daß er an das benachbarte C-Atom wandert unter Bildung von Oxyaceton. Dagegen liefert das trimere Produkt schon nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß auf dem Wasserbad quantitativ Aceton und Hydroperoxyd. Ähnlich wie beim dimeren Äthylidenperoxyd, das durch Depolymerisation des Polymeren erhalten wird, muß auch bei der Bildung des Acetondiperoxyds zumindest bei der erwähnten Ozonidspaltung vorübergehend monomeres Acetonperoxyd auftreten.

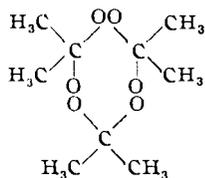
¹¹⁾ Z. B.: Harries, Türk u. Himmelmann, A. **374**, 338, 344 [1910]; B. **40**, 2823 [1907]; Majima u. Kubota, C. **1922** III, 678; C. **1923** III, 734; Staudinger u. Ruzicka, Helv. chim. Acta **7**, 206 [1924]; Linstead, C. **1930** I, 2553.

¹²⁾ Lecoq, Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 531 [1933] (C. **1934** I, 2575).

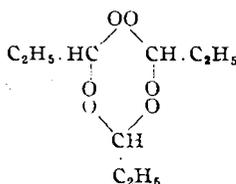
¹³⁾ Für die monomere Struktur des Methylactanalperoxyds von Harries u. Comberg, A. **410**, 45 [1915], liegen keine Beweise vor. Auch das Lävulinsäureperoxyd ist dimolekular (Pummerer, Gerlach u. Ebermayer, B. **64**, 804 [1931]).

¹⁴⁾ B. **73**, 316 [1940].

Das trimere Acetonperoxyd ist dem Tripropylidetriperoxyd*) isomer, das in ähnlicher Weise aus Propionaldehyd und H_2O_2 erhalten werden konnte. Letzteres kristallisiert jedoch nicht. Der 9-Ring des Tripropylidetriperoxyds



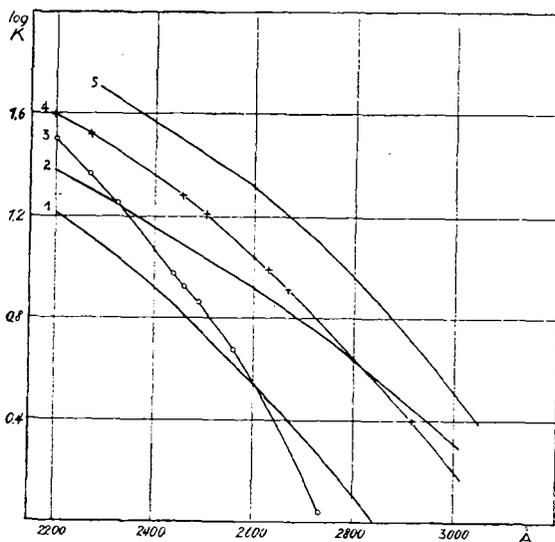
Trim. Acetonperoxyd.



Tripropylidetriperoxyd.

wird leichter hydrolytisch gespalten als der 6-Ring des dimeren Äthylidenperoxyds.

Schon vor längerer Zeit wurde die Ultraviolettabsorption zahlreicher Peroxyde und Ozonide quantitativ untersucht¹⁵⁾. Auf Grund dieser Ergebnisse mußte sich das Vorliegen eines Dreiringes mit einer Peroxydgruppe in einer sehr starken Verschiebung der Absorptionsbanden nach längeren Wellen hin äußern.



1 = Dimethylperoxyd 2 = Diäthylperoxyd
 3 = Acetonperoxyd trim. 4 = Acetonperoxyd dim.
 5 = Butylenozonid monomer.

In der Abbildung sind die Absorptionsbanden der beiden Acetonperoxyde im Vergleich zum Dimethylperoxyd, Diäthylperoxyd und zum monomeren Butylenozonid angegeben. Die Kurve des dimeren Acetonperoxyds ist dem Diäthylperoxyd, die des trimeren dem Dimethylperoxyd sehr ähnlich. Zur Berechnung von $\log k$ wurde die Hälfte bzw. $\frac{1}{3}$ des Mol.-Gew. der Aceton-

¹⁵⁾ Lederle u. Rieche, B. **62**, 2573 [1929]; Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Verlag Steinkopff, Dresden 1931, S. 143.

peroxyde¹⁾ entsprechend einer Peroxydbindung eingesetzt. Es zeigt sich, daß bei cyclischen Peroxyden Ringverengerung zur Verschiebung der Absorptionsbanden nach längeren Wellen, Ringerweiterung zur Verschiebung nach kürzeren Wellen führt. Beim Butylenozonid (5-Ring mit einer Peroxydgruppe) liegt die Absorption also am weitesten zu längeren Wellen hin. Die Valenzbetätigung der Peroxydgruppe in den Acetonperoxyden entspricht also durchaus der bei den Alkylperoxyden. Die Lage der Absorptionskurven spricht entschieden dafür, daß den Acetonperoxyden die angenommene Konstitution zukommt.

Es wurden ferner zahlreiche Molekulargewichts-Bestimmungen in den verschiedensten Lösungsmitteln nach der ebullioskopischen Mikromethode¹⁶⁾ durchgeführt. Das bei 98° schmelzende Acetonperoxyd lieferte unabhängig vom Lösungsmittel und der Konzentration Werte, die recht genau auf die 3-fache Molekülgröße stimmen.

Dagegen wurden unerwarteterweise beim höherschmelzenden Acetonperoxyd wesentlich höhere Werte gefunden, als der doppelten Molekülgröße entsprechen würde. Je nach der Natur des Lösungsmittels wurden verschieden hohe Werte gefunden, die aber bei ein und demselben Lösungsmittel immer annähernd gleich sind. Durch Konzentrationsänderung wird das gefundene Mol.-Gew. wenig beeinflußt. Während in Benzol und Essigester Molekulargewichte gefunden werden, die nur wenig über dem Doppelten liegen, erhält man in Alkohol das 4-fache Molekulargewicht. Am besten stimmen die in Aceton als Lösungsmittel gewonnenen Werte auf die doppelte Molekülgröße¹⁷⁾. Wir haben für diese Erscheinung zunächst keine rechte Erklärung. Vielleicht hängt sie mit dem hohen Dampfdruck und der verhältnismäßig großen Flüchtigkeit des Peroxyds zusammen, indem sich die Dampfdrucke vom gelösten Stoff und vom Lösungsmittel addieren. Zum mindesten befindet sich ein gewisser Teil des Peroxyds immer in dem Lösungsmitteldampf.

Es ist also ziemlich sicher, daß die bisher bekannten krystallinen Acetonperoxyde in einer dimeren und einer trimeren Form auftreten. Da bei anderen Alkylidenperoxyden, z. B. dem Äthylidenperoxyd, noch höhere Polymere existenzfähig sind, so ist anzunehmen, daß dies auch beim Acetonperoxyd möglich ist. Bei der Gewinnung der krystallinen Produkte werden nebenher noch Peroxyde von öligem Konsistenz erhalten. Auch bei der Aufarbeitung des oxydierten Diisopropyläthers konnten ölige Peroxyde beobachtet werden. Wahrscheinlich liegen hier höhermolekulare Acetonperoxyde vor.

Beschreibung der Versuche.

Abtrennung und Bestimmung der Oxydationsprodukte des Diisopropyläthers.

Aufarbeitung I: 100 g Diisopropyläther werden bei Raumtemperatur durch Stehenlassen während 30 Stdn. auf etwa 25 ccm Flüssigkeitsvolumen eingedunstet. Der Rückstand war hiernach zu einem großen Teil durchkrystallisiert. Unter Eiskühlung wurde mit insgesamt 30 ccm Wasser behandelt und von dem ungelösten Peroxyd abgenutscht; es wurden so

¹⁶⁾ Rieche, B. **59**, 2181 [1926]; Chem.-Ztg. **95**, 923 [1928]; Mikrochem. **12**, 129 [1932].

¹⁷⁾ Einen Teil der Molekulargewichts-Bestimmungen verdanke ich meinem früheren Mitarbeiter Dr. R. Meister.

11.5 g rohes trimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 95—97° erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—50°) nahezu ohne Verlust rein vom Schmp. 98.5° erhalten werden konnte.

Der Vergleich mit dem aus Aceton und Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von konz. Salzsäure dargestellten trimeren Acetonperoxyd ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Beide Präparate waren auch in ihren sonstigen Eigenschaften (Wasserdampfflüchtigkeit, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform) identisch.

Die wäbr. Lösung wurde ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig eingedampft; es hinterblieben 3.9 g wasserklares Öl, das beim Stehenlassen über Nacht z. Tl. krystallin wurde; nach Anreiben mit wenig Petroläther bei —20° wurden so weitere 1.6 g unreines trimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 82—88° erhalten. Der Rest krystallisierte nach 2-tägigem Stehenlassen größtenteils durch und ergab nach Anreiben mit Petroläther bei —20° 1.5 g dimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 129—131°, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther, in dem es bedeutend schwerer als das trimere Acetonperoxyd löslich ist, konstant bei 132° schmolz.

Die ausgeätherte wäbr. Lösung wurde wie folgt weiter untersucht: 2 g wurden auf 100 ccm verdünnt und zur Bestimmung des Gehaltes an Aceton hiervon 10 ccm mit 30 ccm Wasser versetzt, 15 ccm 15-proz. Kalilauge und 10 ccm n_{10} -Jod-Lösung zugegeben, nach genau 3 Min. angesäuert und das unverbrauchte Jod zurücktitriert; es wurden so 7.4 ccm n_{10} -Jod-Lösung (1 ccm = 0.967 mg Aceton) verbraucht. Da die Hauptmenge an Aceton beim Eindampfen verloren geht, hat diese Zahl nur für die analytische Erfassung des Isopropylalkohols im Rückstand Bedeutung. Zu diesem Zweck wurden 10 ccm mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit 2 g Kaliumbichromat und 4 ccm verd. Schwefelsäure (1:4) 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hiernach wurde mit 15 ccm Kalilauge stark alkalisch gemacht und quantitativ bis fast zur Trockne in eine gekühlte Vorlage überdestilliert. In dem Destillat wurde, wie oben, der Acetongehalt ermittelt und ein Verbrauch von 8.8 ccm n_{10} -Jod-Lösung gefunden. Die Differenz von 1.4 ccm n_{10} -Jod-Lösung (1 ccm = 1 mg Isopropylalkohol) entspricht einem Gehalt des Rückstandes an Isopropylalkohol von insgesamt 0.23 g.

Zur analytischen Erfassung der Ameisen- und Essigsäure im Eindampfrückstand wurden 15 g der wäbr. Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. 25 ccm hiervon verbrauchten 4.7 ccm n_{10} -Natronlauge (= 0.01% Gesamtsäuren); zur Ermittlung der Ameisensäure wurden 25 ccm mit $HgCl_2$ umgesetzt und 0.3656 g Hg_2Cl_2 gefunden, was einem Gehalt von 0.14% Ameisensäure oder 0.31 g im Gesamtrückstand entspricht. Die so gefundene Menge an Ameisensäure ist größer als die durch Titration ermittelte Säuremenge, was sich nur durch die Anwesenheit geringer Mengen Formaldehyd, die auf den Analysengang störend einwirken, erklären läßt. Nichtsdestoweniger dürfte Essigsäure doch wohl vorhanden sein.

Zur Ermittlung des Gehaltes der wäbr. Lösung an Wasserstoffperoxyd (bzw. wasserlöslicher Peroxyde) wurden 0.75 g mit angesäuerter Kaliumjodid-Lösung umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit n_{10} -Thio-sulfat zurücktitriert. Es wurden so 13.8 ccm verbraucht, entsprechend 1.03 g Wasserstoffperoxyd im Rückstand. Die Ergebnisse der Aufarbeitung I sind in der Tafel, S. 1018, zusammengefaßt.

Aufarbeitung II: 100 g des peroxydhaltigen Diisopropyläthers wurden im Laufe von 2 Stdn. im Wasserbad, dessen Temperatur allmählich von 70° auf 83° gesteigert wurde, auf 35 g eingeeengt (wobei noch keine Krystallisation einsetzt) und über Nacht durch Stehenlassen bei Raumtemperatur weiter eindunsten gelassen. Die Aufarbeitung geschah entsprechend der Aufarbeitung I. Ergebnisse s. Tafel, S. 1018.

Aufarbeitung III: 150 g Diisopropyläther wurden im Wasserbad bei einer Temperatur von 80—85° auf 25 ccm eingedampft. Das Destillat wurde in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen und mittels einer Widmer-Kolonnen fraktioniert. Es wurden so 55 g vom Sdp. 55° und 72 g vom Sdp. 65—68° erhalten; in beiden Fraktionen wurde der Gehalt an Aceton und Isopropylalkohol sowohl nach dem obigen Verfahren mit alkal. Jod-Lösung als auch der Acetongehalt durch Umsetzung mit Benzaldehyd zu Dibenzalacetone vom Schmp. 111° bestimmt. Der Eindampfrückstand (24 g) wurde bei 3—5° mit 50 ccm eisgekühltem Wasser digeriert und das ungelöste Peroxyd (4 g) vom Schmp. 130—131° (= dimeres Acetonperoxyd) abgesaugt. Das Filtrat wurde mit 25 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther mit wäbr. Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und eingedampft; es hinterblieben 6.5 g ölige Peroxyde, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Bei ihrer Destillation trat explosionsartiger Zerfall ein. Die von den Peroxyden somit weitgehend befreite wäbr. Lösung wurde, wie unter Aufarbeitung I beschrieben, auf Wasserstoffperoxyd (bzw. wasserlösliche Peroxyde), Ameisensäure, Essigsäure, Aceton und Isopropylalkohol untersucht. Die Ergebnisse der Aufarbeitung III sind in der Tafel, S. 1018, wiedergegeben.

CH-Bestimmung des dimeren Acetonperoxyds.

4.600 mg Sbst.: 8.184 mg CO₂, 3.280 mg H₂O.

Ber. C 48.64, H 8.16. Gef. C 48.52, H 7.98.

CH-Bestimmung des trimeren Acetonperoxyds.

4.795 mg Sbst.: 8.520 mg CO₂, 3.450 mg H₂O.

Ber. C 48.64, H 8.16. Gef. C 48.46, H 8.05.

Molekulargewichts-Bestimmungen

(nach der ebullioskopischen Mikromethode).

Dimeres Acetonperoxyd.

1) In Benzol: 29.7, 24.2 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: $\Delta = 0.108^\circ, 0.130^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 148. Gef. Mol.-Gew. 169, 172.

2) In Alkohol: 23.2, 29.8 mg Sbst. in 4 ccm Alkohol: $\Delta = 0.028^\circ, 0.033^\circ$.

Gef. Mol.-Gew. 300, 327.

3) In Essigester: 25.6 mg Sbst. in 4 ccm Essigester (log K/L=88947): $\Delta = 0.106^\circ$.

Gef. Mol.-Gew. 187.

4) In Aceton: 24.7 mg Sbst. in 4 ccm Aceton: $\Delta = 0.085^\circ$.

Gef. Mol.-Gew. 156.

Trimeres Acetonperoxyd.

1) In Benzol: 30.0 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: $\Delta = 0.100^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 222. Gef. Mol.-Gew. 226.

2) In Alkohol: 17.4 mg Sbst. in 4 ccm Alkohol: $\Delta = 0.028^\circ$.

Gef. Mol.-Gew. 225.

Säurespaltung des trimeren Acetonperoxyds.

0.05 g trim. Acetonperoxyd werden mit 40 ccm 2-*n*. Schwefelsäure und 1 g Kaliumjodid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Dampfbad erhitzt und gegen Schluß die sublimierte Substanz mit wenig 2-*n*. Schwefelsäure in den Kolben zurückgespült. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Jod mit n_{10} -Thiosulfat titriert.

0.05 g verbr. 12.9, 13.5 ccm n_{10} -Thiosulfat.

$C_9H_{18}O_6$. Ber. H_2O_2 45.9. Gef. H_2O_2 43.9, 45.9.

Alkalisspaltung des trimeren Acetonperoxyds.

1 g trim. Acetonperoxyd wurde mit 50 ccm 1-*n*. Natronlauge 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein großer Teil des Produktes in den Kühler sublimierte. Das Sublimationsprodukt wurde mit Äther herausgelöst, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und verdampft, wobei 0.97 g Peroxyd vom Schnip. 90—93° zurückerhalten wurden. Die Rücktitration der Lauge ergab einen Verbrauch von 50 ccm 1-*n*. Schwefelsäure, d. h. es waren keine sauren Spaltprodukte gebildet worden.

Aceton-Bestimmung in peroxydhaltigem Diisopropyläther.

1 g des peroxydhaltigen Diisopropyläthers wurde mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 10 ccm in üblicher Weise der jodometrischen Aceton-Bestimmung unterworfen. Verbrauch an n_{10} -Jod-Lösung: 3.8 ccm entspr. 95 mg Aceton in 1 g Äther = 9.5%.

Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Isopropylalkohol.

10 g Isopropylalkohol werden mit 150 ccm Äther, die 4.15 g Wasserstoffperoxyd enthalten, 7 Tage bei Zimmertemperatur verwahrt. Zur Aufarbeitung wird der Äther bei 45° unter Zugabe von Platinoxyd abgedampft, wobei überschüssiges Wasserstoffperoxyd vollkommen zerstört wird. Der Rückstand wird mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

10 ccm dieser Lösung verbrauchen bei der Aceton-Bestimmung 3.6 ccm n_{10} -Jod-Lösung; der Verbrauch des verwendeten Isopropylalkohols (10 g auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt und hiervon 10 ccm zur Titration verwendet) betrug 3.4 ccm. Es ist also kein Aceton gebildet worden.

Beim Verdünnen mit Wasser trat lediglich eine schwache Trübung auf, die beim Verdünnen von Isopropylalkohol allein mit Wasser nicht beobachtet wurde. Dies läßt auf eine sehr geringe Bildung von Peroxyd schließen, was allerdings darauf beruhen dürfte, daß der verwendete Isopropylalkohol etwa 1% Aceton enthielt, das durch Destillation nicht zu entfernen war.

Einwirkung von Isopropylalkohol auf
trimeres Acetonperoxyd.

1 g trim. Acetonperoxyd wird mit 5 g Isopropylalkohol (Sdp. 82°) bis zur vollständigen Lösung erhitzt und dann bei Zimmertemperatur 9 Tage aufbewahrt. Hierbei krystallisiert ein erheblicher Teil des Peroxyds aus.

Zur Aufarbeitung wurde mit dest. Wasser auf 250 ccm aufgefüllt, wobei sich das Peroxyd quantitativ abschied. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurden so 0.95 g vom Schmp. 98° erhalten. Das Destillat wurde jodometrisch auf Aceton analysiert: 10 ccm ergaben einen Verbrauch an $n/10$ -Jod-Lösung von 2.0 ccm an Stelle von 1.9 ccm im Blindversuch. Trimeres Acetonperoxyd oxydiert also Isopropylalkohol unter den Versuchsbedingungen nicht. Auch ist es in Isopropylalkohol bei Zimmertemperatur weitgehend beständig.
